

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-26136

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q P			
	L Q M			
C 0 8 K 5/00				
5/20	K K X			
5/5393	K L B			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-175310

(22) 出願日 平成5年(1993)7月15日

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 奥園 敏昭

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ
ー内

(72) 発明者 本田 典昭

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三

菱瓦斯化学株式会社プラスチックセンタ
ー内

(54) 【発明の名称】 熱安定化ポリフェニレンエーテル・ポリアミド樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 成形品外観、機械的性質、耐熱性、寸法精度、成形時の流動性、耐溶剤性および耐油性を損なうことなく、成形時の熱安定性、高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性が著しく優れた樹脂組成物を提供すること。

【構成】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂20~80重量部、(B) ポリアミド80~20重量部、(C) 相溶化剤0.1~10重量部、(D) N, N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド)0.05~3重量部、および(E) テトラキス(2,4-ジターシャリブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンジホスホナイト0.05~3重量部からなる樹脂組成物。

BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂（以下PPEと略記）20～80重量部、(B) ポリアミド（以下PAと略記）80～20重量部、(C) 相溶化剤0.1～10重量部、(D) N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド）0.05～3重量部および(E) テトラキス（2, 4-ジターシャリブチルフェニル）-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト0.05～3重量部からなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明の樹脂組成物は、成形品外観、機械的性質、耐熱性、寸法精度、成形時の流動性（以下流動性と略記）、耐溶剤性および耐油性を損なうことなく、特に成形時の熱安定性、高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性の著しく改善されたPPE・ポリアミド樹脂組成物に関し、電気・電子部品、自動車部品、機械部品、雑貨など幅広い分野で使用できる。

【0002】

【従来の技術】 従来から、PPEとスチレン系樹脂からなる組成物は電気的性質、機械的性質、耐熱水性、寸法精度、成形性などに優れているので、電気・電子部品、自動車部品、機械部品、雑貨など幅広い分野で使用されている。しかしながら、PPEとスチレン系樹脂からなる組成物は、高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性、耐溶剤性および耐油性が不十分のため、改良が強く望まれていた。

【0003】 特公昭59-33614号公報には、ポリアミド100重量部に対し、スチレン系化合物60～99重量%と α ・ β 不飽和ジカルボン酸無水物1～40重量%からなる共重合体を5重量部以上添加する方法が開示されている。この方法でも、スチレン系化合物の含有率が高いので、成形時の熱安定性および高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性が低下するという問題点があった。また、特開昭60-15453号公報には、耐溶剤性および耐油性を改善するために、PPEとPAからなる組成物に、安定剤として立体障害性フェノールやホスファイト系化合物を添加しても良いと開示されている。確かにPPEとPAからなる組成物に、立体障害性フェノールやホスファイト系化合物を添加すると、ある程度の熱安定性の改良ができる。しかしながら、PPEとPAからなる組成物に、立体障害性フェノールやホスファイト系化合物をただ単に添加しても、成形時の熱安定性および高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性が必ずしも満足できるものではなかった。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、成形品外観、機械的性質、寸法精度、耐溶剤性や耐油性、流動性を損なうことなく、成形時の高

2

度な熱安定性および高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性の著しく改善されたPPE・PA樹脂組成物を提供することにある。このようなPPE・PA樹脂組成物は、電気・電子部品、自動車部品、機械部品、雑貨など今まで以上に幅広い分野で使用できる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため、PPE、PA、相溶化剤からなる樹脂組成物に、種々の熱安定剤を2種以上種々の比率で添加し、相乗効果を得るために研究を重ねた。その結果、PPE、PA、相溶化剤からなる樹脂組成物に、特定の有機リン系安定剤と特定の立体障害性フェノール化合物を同時に添加し溶融混練することにより、成形時の高度な熱安定性および高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性の著しく改善されたPPE・PA樹脂組成物を見出し、本発明を完成させた。

【0006】 すなわち、本発明は、(A) PPE20～80重量部、(B) PA80～20重量部、(C) 相溶化剤0.1～10重量部、(D) N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマイド）0.05～3重量部および(E) テトラキス（2, 4-ジターシャリブチルフェニル）-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト0.05～3重量部からなる樹脂組成物である。

【0007】 本発明に使用されるPPEは、例えば特開昭63-286464号公報に記載されている方法に準じて製造できる。特に、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン）エーテル、2, 6-ジメチル-1, 4-フェノール/2, 3, 6-トリメチル-1, 4-エノール共重合体および前二者にそれぞれスチレンをグラフト重合したグラフト共重合体が本発明に用いられるPPEとして好ましい。本発明に好適なPPEは、その極限粘度が25℃クロロホルム溶液で測定した時、0.30～0.60dl/gの範囲にあるのが好ましい。極限粘度が0.60dl/gより高いと組成物の溶融粘度が高くなり、パーフロー値が低下して特に大型薄肉成形品の成形が困難になる。逆に、極限粘度が0.30dl/gより低くなると機械的強度の低下が大きく実用成形品としての価値を損なうので、本発明のPPE・PA樹脂組成物には使用できない。

【0008】 本発明に使用されるPAは、PA4、PA6、PA66、PA610、PA11、PA12のような脂肪族PA、ポリヘキサジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサジアミンイソフタルアミド、メタキシレンジアミンとアジピン酸から得られるような芳香族PAから選ばれた、1種類以上のPAが好適に使用できる。

【0009】 本発明に使用される相溶化剤は、分子内にカルボキシル基、酸無水物基、カルボン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、アミド基、イソシアネート基、エポキシ基、水酸基およびオキサゾリン環から選ばれた1

3

種以上の官能基を有する化合物、好ましくは、分子内にカルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、イミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、水酸基またはオキサゾリン環を有する化合物が使用できる。また、分子内にカルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、アミド基、イソシアネート基、水酸基を少なくとも1種含有する重合体、好ましくは、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、イソシアネート基または水酸基を含有する重合体も使用できる。本発明に使用される特に好ましい相溶化剤は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水メチルナジック酸、無水ジクロロコハク酸、無水ジプロモコハク酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸もしくは不飽和カルボン酸無水物の重合体もしくは共重合体、不飽和オキサゾリン類などである。またリンゴ酸、クエン酸のような飽和カルボン酸、トルエンジイソシアネートやメチレンジフェニルジイソシアネートなどのイソシアネート類、エポキシ樹脂およびその前駆体も相溶化剤として好適に使用できる。

【0010】本発明に使用される立体障害性フェノール化合物は、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)である。本発明に使用される有機リン系安定剤は、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトである。N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)とテトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトとは併用して使用される。すなわち、本発明が目的とする成形時の高度な熱安定性、および高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性の著しく改善されたPPE・PA樹脂組成物は、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)と、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトを併用した場合にのみ得ることができる。

【0011】本発明の(A)PPE、(B)PA、(C)相溶化剤、(D)N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)および(E)テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトの量比は前記した通りである。

【0012】本発明において、相溶化剤が0.1重量部より少ないと、PPEとPAの分散状態が安定せず、機械的強度が低く好ましくない。相溶化剤が10重量部多いと、成形時の熱安定性や、高温雰囲気中使用する場合に熱劣化により機械的強度の低下が激しくなるので、避けなければならない。

4

【0013】本発明において、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)が0.05重量部より少ないと、成形時の熱安定性や高温雰囲気中使用する場合に熱劣化により機械的強度の低下が大きくなるので好ましくない。また、3重量部より多くなると、荷重撓み温度の低下を引き起こすので好ましくない。

【0014】本発明において、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトが0.05重量部より少ないと、成形時の熱安定性や高温雰囲気中使用する場合、熱劣化により機械的強度の低下が大きくなるので好ましくない。また、3重量部より多くなると、荷重撓み温度の低下を引き起こすので好ましくない。

【0015】本発明の場合、PPEとPAの2つの成分の比率において、PAの比率は20~80重量%が好ましい。PAが20重量%より低いと流動性、耐溶性および耐油性に劣り、また、PAが80重量%より高いと荷重撓み温度などの熱的性質が低下するので好ましくない。

【0016】本発明では、必要に応じて衝撃強度改良剤を添加しても良い。すなわち、衝撃強度改良剤として、ポリブタジエン、SBR、EPDM、EVA、ポリアクリル酸エステル、ポリイソブレン、水添イソブレン、アクリル系エラストマー、ポリエステル・ポリエーテルコエラストマー、PA系エラストマー(たとえば、東レ(株)製、商品名ベバックス、大日本インキ化学(株)製、商品名グリラックスA)、エチレン・ブテン1共重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン・ブタジエンブロック共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボネン共重合体、熱可塑性ポリエステルエラストマー、水添SEBSエラストマー(たとえば、シェル化学(株)製、商品名クレイトンG)、エチレン-αオレフィンコポリマー(たとえば、三井石油化学(株)製、商品名タフマー)、プロピレン-αオレフィンコポリマー、エチレンメタクリル酸系特殊エラストマー(たとえば、三井・デュポンポリケミカル(株)製、商品名タフリットT3000)、コア層がゴム質でシェル層が硬質樹脂からなるコア・シェルタイプのエラストマー(たとえば、武田薬品(株)製、商品名スタフロイド、三菱レーヨン(株)製、商品名メタプレンス)、アクリル系(反応タイプ)のエラストマー(たとえば、クレハ化学(株)製、商品名バラロイドEXL)、MBS系エラストマーやクレハBTAエラストマーなどが添加できる。

【0017】本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂、例えば、PC、PBT、PET、PE、PP、マレイン酸変性PP、POM、PMMA、MS、、AS、AAS、AES、AMBS、PS、HIPS、スチレン・マレイン酸共重合樹脂(たとえば、アメリカ・

5

アーコケミカル社製、商品名ダイラーク)、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホンなども添加できる。

【0018】本発明の熱安定化PPE・PA樹脂組成物の機械的強度、剛性、寸法安定性改良のため、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラス繊維クロス、ガラス繊維マット、グラファイト、炭素繊維、炭素繊維クロス、炭素繊維マット、カーボンブラック、炭素フレーク、アルミ、ステンレス、真鍮および銅から作った金属繊維や金属フレーク、金属粉末、有機繊維、針状チタン酸カリウム、マイカ、タルク、クレー、(針状)酸化チタン、ウオラストナイト、炭酸カルシウム、から選ばれた1種以上の強化剤を添加しても良い。剛性・強度を上げて、さらに成形品の外観や平滑性を向上するためには、繊維の径を細くすれば良い。繊維径の細いガラス繊維としては、日本無機(株)製のE-FMW-800(平均繊維径0.8μm)やE-FMW-1700(平均繊維径0.6μm)を例示できる。

【0019】上記強化剤の表面を公知の表面処理剤、例えばビニルアルキルシラン、メタクリロアルキルシラン、エポキシアルキルシラン、アミノアルキルシラン、メルカプトアルキルシラン、クロロアルキルシラン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートのようなチタネート系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤などで表面処理を行ってもよい。さらに繊維類の集束剤として、公知のエポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系、スチレン系などの集束剤で集束しても良い。

【0020】本発明のPPE・PA熱安定化樹脂組成物には、必要に応じて、難燃剤としてトリフェニールホスヘートやトリクレジルホスヘート、あるいはそれらの重縮合体、または赤リンのような公知のリン化合物を添加できる。また、デカブromジフェニールエーテル、ブrom化ポリスチレン、低分子量ブrom化ポリカーボネート、ブrom化エポキシ化合物のようなハロゲン化合物を難燃剤として添加できる。三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、酸化ジルコニウムのような難燃剤助剤もハロゲン化合物と併用できる。

【0021】本発明の熱安定化PPE・PA樹脂組成物には、必要に応じて、帯電防止剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、染料、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤なども添加することができる。

【0022】本発明の熱安定化PPE・PA樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂組成物の製造に用いられる設備と方法により製造することができる。例えば、PPE・PA樹脂組成物を構成する成分を一括してタンブラーなどの混合機で混合し、一軸や二軸の押出機を使用して溶融混練し、押出して成形用ペレットを製造しても良い。または、PPE、衝撃強度改良剤および相溶化剤を先に溶融混練し、その後、ポリアミド、N,N'-ヘキサメ

6

チレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)と、テトラキス(2,4-ジターシャリブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスホナイトを加えて、溶融混練し、押出して成形用ペレットを製造しても良い。

【0023】以上の説明から明らかなように、本発明の熱安定化PPE・PA樹脂組成物は、成形品外観、機械的性質、耐熱性、寸法精度、成形時の流動性、耐溶剤性および耐油性を損なうことなく、成形時の熱安定性、高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性が著しく改善されているので、電気・電子部品、自動車部品、機械部品、雑貨など幅広い分野で使用できる。

【0024】

【実施例】次の実施例と比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例と比較例における試験片の成形方法、試験方法は次の通りである。

【0025】(1)使用原材料

PAは東レ製アミランCM1017(PA6と略記)、PPEは三菱ガス化学製で25℃クロロホルム中の極限粘度が0.45dl/gのものをを使用した。相溶化剤は、無水マレイン酸を使用した。高度立体障害フェノール系化合物として、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)は、チバガイギー社からイルガノックス1098(安定剤1と略記)の商品名で販売されているものを使用した。比較のために、高度立体障害フェノール系化合物として、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(安定剤2と略記)、2,4-ビス-(オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン(安定剤3と略記)は、チバガイギー社からそれぞれイルガノックス1010、イルガノックス565の商品名で販売されているものを使用した。有機リン系安定剤として、テトラキス(2,4-ジターシャリブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスホナイトは、チバガイギー社からイルガフォスP-E-PQ(安定剤4と略記)の商品名で販売されているものを使用した。また、耐衝撃性改良剤として、シェル化学(株)製スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン型ブロック共重合体、商品名クレイトンG1651(SEBSと略記)を使用した。

【0026】(2)組成物の混練条件

本発明の熱安定化PPE・PA樹脂組成物を構成する各成分のうち、まずPPEと相溶化剤とSEBSを表1、表2の比率で混合後、シリンドー設定温度280℃で、スクリー径30mmの二軸押出機により溶融混練しペレットを製造した。このペレットに表1、表2の残りの成分を混合しシリンドー設定温度290℃で、スクリー

7

一径30mmの二軸押出機により溶融混練しペレットを製造し、次項のアイゾット衝撃試験片成形用を使用した。

【0027】(3) アイゾット衝撃試験片の成形条件
上記の方法で製造したペレットを100℃で5時間乾燥後、住友重機械製SG125型射出成形機により金型温度100℃、シリンダー設定温度300℃、射出圧力98MPa、1サイクル50秒とし、63.5×12.7×3.2mmのアイゾット衝撃試験片を、1ショットで8本成形できる金型を用いて20ショット成形し、最初の15ショットを捨て、後の5ショットの試験片を使用してアイゾット衝撃強度を測定し、表1と表2には衝撃1と表示した。

【0028】(4) 成形時の熱安定性試験

(3)の成形終了後、シリンダー設定温度300℃のままで30分間成形を中断し、次にまた、(3)の成形条件でアイゾット衝撃試験片を2ショット成形し、第1ショットの試験片を捨て、2ショット目の試験片でアイゾット衝撃強度を測定し(表1と表2には衝撃2と表示した)、アイゾット衝撃強度の大小により、PPE・PA樹脂組成物の成形時の熱安定性を評価した。

【0029】(5) 160℃・100時間熱処理後のアイゾット衝撃強度

(3)で成形したアイゾット衝撃試験片を160℃のオーブン中で100時間熱処理後、アイゾット衝撃強度を測定し(表1と表2には衝撃3と表示した)、PPE・*

8

*PA樹脂組成物の高温雰囲気中での熱安定性を評価した。

【0030】(6) アイゾット衝撃強度測定法

ASTM-D256に準じ、試験片厚み3.2mmの試験片に0.25Rのノッチを切削加工により切り込み、23℃、相対湿度50±3%の雰囲気中で24時間状態調節後、23℃で5本づつアイゾット衝撃強度を測定し、5本の平均値(単位はJ/m)で示した。

【0031】実施例1~8

表1に構成する成分の配合比および測定結果を示す。なお、表1の樹脂組成物を構成する各成分の配合比率は重量部で示す。

比較例1~8

表2に構成する成分の配合比および測定結果を示す。なお、表2の樹脂組成物を構成する各成分の配合比率は重量部で示す。

【0032】

【発明の効果】本発明の熱安定化PPE・PA樹脂組成物は、成形品外観、機械的性質、寸法精度、成形時の流動性、耐溶剤性および耐油性を損なうことなく、成形時の熱安定性、高温雰囲気中使用する場合の耐熱劣化性が著しく改善されているので、電気・電子部品、自動車部品、機械部品、雑貨など幅広い分野で使用できる。

【0033】

【表1】

実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
(配合比)								
PPE	33	33	33	53	53	43	43	43
PA6	60	60	60	40	40	43	43	43
相溶化剤	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
安定剤1	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.5
安定剤4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5
SEBS	7	7	7	7	7	14	14	14
(物性)								
衝撃1	270	290	300	320	340	430	430	450
衝撃2	230	250	260	250	300	380	370	390
衝撃3	220	230	250	240	270	390	380	400

【0034】

【表2】

比較例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
(配合比)								
PPE	33	33	33	53	53	43	43	43
PA6	60	60	60	40	40	43	43	43
相溶化剤	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
安定剤2	0.1		0.2	0.4		0.5		0.2
安定剤3		0.2			0.4		0.5	0.3
安定剤4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5
SEBS	7	7	7	7	7	14	14	14
(物性)								
衝撃1	210	210	175	220	190	310	340	340

(6)

特開平7-26136

	9				10				
衝撃2	105	100	70	95	70	140	160	170	
衝撃3	85	90	75	80	65	160	160	165	

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

C 08 L 77/00

識別記号

L Q V

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

BEST AVAILABLE COPY